

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331118

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
B05D 7/24  
B05D 7/24  
C09D 5/38  
C09D101/08

(21)Application number : 06-143831

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1994

(72)Inventor : FUKUYAMA HIROFUMI  
YAMAMOTO MASATO  
SHIMIZU HIROSHI  
SUKEJIMA HAJIME

(54) COMPOSITION FOR COATING AND METHOD OF FORMATION OF COATING FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous coating composition for a metallic base that is improved in drying properties with the coating film performance retained without causing sprayed or overlapped unevenness by incorporating an aqueous resin, an aqueous cellulose derivative, and a rheology control agent in specified amounts.

CONSTITUTION: (A) An aqueous resin, (B) an aqueous cellulose derivative, (C) a rheology control agent, and (D) a metallic pigment and/or a coloring pigment are used as essential components, as the aqueous resin (A), an acrylic resin emulsion or a mixture of a urethane resin emulsion and an aqueous acrylic resin solution in a weight ratio of 100:0 to 50:50 in terms of solids is used, and 1 to 30wt.% component B and 0.1 to 20wt.% component C are contained based on the solids of the resin A. A usual primer coating is applied on a metal or plastic base, then the present composition is applied thereon as a base coating, and after drying, a clear coating is applied.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-331118

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	PPU PPF PPT			
B 0 5 D 7/24	3 0 1	C 0823-4F F 0823-4F		
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-143831	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月31日	(72) 発明者	福山 裕文 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西 ペイント株式会社内
		(72) 発明者	山本 真人 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西 ペイント株式会社内
		(72) 発明者	清水 博 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西 ペイント株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 被覆用組成物及びそれを用いる被膜形成方法

(57) 【要約】

【構成】 (A) 水性樹脂、(B) 水性セルローズ誘導体、(C) レオロジーコントロール剤、及び (D) メタリック顔料及び／又は着色顔料を必須成分とし、(A) 樹脂固形分に対して (B) 成分を 1～30wt% 及び

(C) 成分を 0.1～20wt% 含有する被覆用組成物。

【効果】 本発明によれば、速乾性でフキムラ、モドリムラのない塗膜が提供できる。

## 【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (A) 水性樹脂、  
(B) 水性セルロース系誘導体、  
(C) レオロジーコントロール剤、及び  
(D) メタリック顔料及び／又は着色顔料

を必須成分とし、(A) 樹脂固形分に対して (B) 成分を1～30wt%及び (C) 成分を0.1～20wt%含有することを特徴とする被覆用組成物。

【請求項2】 水性樹脂 (A) が、アクリル樹脂水溶液、アクリル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョンから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 水性樹脂 (A) として、アクリル樹脂エマルジョン又はウレタン樹脂エマルジョンと、アクリル樹脂水溶液とを固形分重量比で100/0～50/50の範囲で使用してなる請求項1記載の組成物。

【請求項4】 水性セルロース系誘導体 (B) が、下記一般式で示されるものである請求項1記載の組成物。



(式中、PYR. は  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$  なるピラノース環を示し、Xは、 $\text{COOH}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_q$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_r\text{H}$ 、 $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_r\text{NO}_2$  から選ばれる少なくとも1種の親水性基、但し  $p$  は1～3の整数、 $q$  は2～3の整数、 $r$  は1～10の整数、を示す。尚、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 \leq z < 3$  で、かつ  $x + y + z = 3$  であり、 $n$  は20～500の整数を示す。)

【請求項5】 水性セルロース系誘導体 (B) が、カルボキシアルキルセルロースの硝酸エステルである請求項4記載の組成物。

【請求項6】 レオロジーコントロール剤 (C) が、ポリアクリル酸系である請求項1記載の組成物。

【請求項7】 メタリック顔料及び／又は着色顔料を配合してなるベース塗料を塗装し、該塗面に透明塗膜を形成するクリアー塗料を塗装してなる多層被膜の形成において、上記ベース塗料として請求項1記載の組成物を用いることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項8】 クリアー塗料が、水酸基含有アクリル樹脂、フッ素樹脂、フッ化アクリル樹脂などから選ばれる少なくとも1種とポリイソシアネート化合物とを主成分とする有機溶剤型塗料である請求項7記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は被覆用組成物及びそれを用いる被膜形成方法に関し、詳しくは水性樹脂、水性セルロース系誘導体及びレオロジーコントロール剤を含有する自動車補修用水性メタリックベース塗料として有効な被覆用組成物及びそれを用いる被膜形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、自動車補修用塗料の

分野では、アクリルラッカー、アクリルウレタン塗料などが用いられているが、速乾性、塗り肌、耐候性などの点から有機溶剤系ではアクリルウレタン塗料が主流になっている。またこの分野では近年アルミニウムペーストを含有した塗料（以下メタリックベースと記載）を塗装した上にクリアー塗料を塗装する、メタリック仕上げ色が主流になっている。

【0003】メタリック仕上げ色において問題になるのは、メタリックベース塗装時にアルミニウムの分布および配向が不均一になりムラのできること（フキムラと以下記載）と、メタリックベースを常温にて指触乾燥まで放置後、その上にクリアーを塗装するが、クリアー塗装により、その下層のメタリックベース中のアルミニウムの分布及び配向が不均一になりムラのできること（モドリムラと以下記載）である。

【0004】近年、作業環境の改善、環境保護の観点から、ベース塗料として水性ベース塗料を使用することが望まれており、かかる水性ベース塗料を使用しても上記問題を解決することが強く望まれている。有機溶剤系では、ベース塗料の樹脂組成中にニトロセルロースやセルロースアセテートブチレートのような繊維素誘導体を含有せしめて、乾燥性を早めアルミニウムの配向をコントロールするなどされているが、これらは水に不溶であり、水系ではその効果が保持できない。水性塗料用のセルロース誘導体としてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどがあるが、これらを水性ベースに使用しても塗料の増粘効果のみであり、上記フキムラ、モドリムラを解決するに至っていないのが現状である。

【0005】水性のセルロース誘導体として特開平5-39301号公報、特開平5-194912号公報などにおいて乾燥性を向上せしめるセルロース誘導体が提案されているが、ここでは該セルロース誘導体を自動車補修用の水性メタリックベースに適用するには至っていない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、耐久性等の塗膜性能を保持した上で乾燥性を改善し且つフキムラ、モドリムラの生じないメタリックベース用の水性被覆用組成物を得るべく鋭意検討した結果、水性樹脂、水性セルロース系誘導体及びレオロジーコントロール剤を特定量含有せしめることにより上記問題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

## 【0007】すなわち本発明は、(A) 水性樹脂、

(B) 水性セルロース系誘導体、(C) レオロジーコントロール剤、及び (D) メタリック顔料及び／又は着色顔料を必須成分とし、(A) 樹脂固形分に対して (B) 成分を1～30wt%及び (C) 成分を0.1～20wt%含有することを特徴とする被覆用組成物、並びにメタリック顔料及び／又は着色顔料を配合してなるベース塗料

を塗装し、該塗面に透明塗膜を形成するクリアー塗料を塗装してなる多層被膜の形成において、上記ベース塗料として上記記載の被覆用組成物を用いることを特徴とする被膜形成方法を提供するものである。

【0008】まず、本発明の被覆用組成物について説明する。

#### 【0009】(A) 水性樹脂

水性樹脂としては、水を主たる溶媒もしくは分散媒とするもので、アクリル樹脂水溶液、アクリル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョンなどが挙げられ、これらから少なくとも1種以上選択される。

【0010】上記アクリル樹脂水溶液は、水溶性アクリル樹脂を水中に溶解したものであり、具体的にはカルボキシル基等の酸基を導入しこれをアミン等で中和して水溶性としたものである。かかるカルボキシル基含有アクリル樹脂は、カルボキシル基含有モノマーとその他のアクリル系モノマーを共重合することによって得られる。

【0011】カルボキシル基含有モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられ、その他のアクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸のC1~C20アルキルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC2~C8ヒドロキシアルキルエステル；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの含窒素モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられ、これらは1種もしくは2種以上用いることができる。さらに酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、イソプレンなどのアクリル系モノマー以外のビニルモノマー等も用いることができる。

【0012】上記単量体の共重合反応は既知の方法で行なうことができ、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、過硫酸アンモニウムなどのラジカル重合触媒を用いてブチルセロソルブ等の水と相溶性のある有機溶媒中で行なわれる。得られる水溶性アクリル樹脂は、酸価約20~約150、数平均分子量約3,000~約100,000が適当である。

【0013】該アクリル樹脂の中和は、アミンを用いて行なわれ、かかるアミンとしては、例えばアンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、メチルエタノールアミンなどが挙げられ、特にアンモニア、トリエチルアミンなどを用いることが乾燥性の点から好ましい。中和量としては、樹脂酸価に対し0.3~1.5の範囲が一般的である。

【0014】アクリル樹脂エマルジョンは、アクリル樹脂粒子が水性媒体中に均一に分散してなるものであり、例えば下記のエマルジョンなどが挙げられる。

【0015】ビニルモノマーを界面活性剤のような分散安定剤の存在下で乳化重合せしめることによって得られる平均粒子径0.05~1.0 $\mu$ の微粒子状の水分散性アクリル樹脂で、水中に分散してなるものである。乳化重合せしめるビニルモノマーは前記水溶性アクリル樹脂で例示したカルボキシル基含有モノマー及びその他のモノマーから選ばれたものが好ましく、さらに必要に応じて重合性不飽和結合を1分子中に2個以上有する多ビニル化合物を少量併用すると粒子内架橋した水分散性アクリル樹脂が得られ、塗膜性能が向上するので好ましい。

【0016】分散安定剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤及び酸価20~150、数平均分子量5,000~30,000程度のアクリル樹脂等の水溶性樹脂等が用いられる。

【0017】該多ビニル化合物としては、例えばエチレングリコールアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられ、各化合物において、それぞれに含まれる2個以上の不飽和結合の反応性が差がないことが好ましく、ここでは前記ジエン系化合物は含まれない。

【0018】ここで製造される水分散性アクリル樹脂も前記アミンで中和することが好ましい。

【0019】ウレタン樹脂エマルジョンは、ポリイソシアネート、ポリオール及びジヒドロキシ酸とによるイソシアネート基含有プレポリマーを水の存在下で反応させて得られるエマルジョンが使用される。

【0020】かかるエマルジョンとしては、例えば  
(I) 脂肪族及び/又は脂環族ポリイソシアネート  
(a)、高分子ポリオール(b)、ジメチロールアルカン酸(c)、さらに必要に応じて鎖伸長剤(d)をワンショット又は多段法により重合した過剰イソシアネート基を含有するプレポリマー(e)とモノアミン(f)及

び水を任意の順に加え、水中に乳化分散したカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂エマルジョン、及び(II)上記プレポリマー(e)に鎖伸長剤(g)、必要により乳化剤及び水を任意の順に加え、水中に乳化分散したカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂エマルジョンなどが挙げられる。

【0021】上記プレポリマー(e)を構成する(a)脂肪族及び/又は脂環族ポリイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの炭素数2~12の脂肪族ジイソシアネート；1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソプロピリデンシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネートなどの炭素数4~18の脂環族ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変性物など)；及びこれら2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが好ましい。

【0022】上記プレポリマー(e)を構成する(b)高分子ポリオールは、好ましくは数平均分子量500~5,000、好ましくは1,000~3,000のポリエーテルジオール及びポリエステルジオールである。例えばアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等)及び/又は複素環式エーテル(テトラヒドロフラン等)を重合又は共重合(ブロック又はランダム)させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコール；ジカルボン酸(アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等)とグリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等)との縮重合させたもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート；ポリラクトンジオール、例えばポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール；ポリカーボネートジオール；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0023】前記プレポリマー(e)を構成する(c)ジメチロールアルカン酸としては、例えばジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等が挙げられ、好ましいものはジメチロールプロピオン酸である。ジメチロールアルカン酸の量は、カルボキシル基(-COOH)としてプレポリマー(e)中0.5~20重量%好ましくは1~10重量%になる量である。

【0024】また、必要により使用できる(d)鎖伸長剤としては、低分子量(数平均分子量500未満)ポリオール、ポリアミンなどが好ましい。該低分子量ポリオールとしては、例えば上記ポリエステルジオールの原料として挙げたグリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満)；3価アルコール例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満)；及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

【0025】ポリアミンとしては1分子中に1級及び/又は2級アミノ基を2個以上含有するものであって、具体的にはエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、モノヒドロキシエチルジエチレンジアミン、イソホレンジアミンなどが挙げられる。

【0026】該鎖伸長剤(d)は前記高分子量ポリオール(b)に対し0~20重量%、好ましくは0.5~10重量%である。

【0027】プレポリマー(e)は上記した(a)~(c)及び必要に応じて鎖伸長剤(d)をワンショット又は多段法により合成することができる。該(a)~(d)成分の配合割合はプレポリマー(e)中にイソシアネート基を有するように配合すればよいが、通常、イソシアネート基/水酸基当量比が1.1~1.9の範囲が望ましい。また、プレポリマー(e)の合成は、水酸基とイソシアネート基との反応を従来から公知の方法にもとづいておこなうことができる。

【0028】プレポリマー(e)を用いて前記(I)のエマルジョンを製造するにはプレポリマー(e)、モノアミン(f)及び水を任意の順に加え水中に自己乳化分散することにより製造できる。

【0029】モノアミン(f)としては第1級~第3級アミンのいずれのものも使用することができ、具体的にはアンモニア、低級アルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなど)、脂環族アミン(シクロヘキシルアミンなど)、複素環式アミン(モルホリン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなど)、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミンなど)が挙げられる。

【0030】モノアミン(f)の配合割合は、プレポリマー(e)中のカルボキシル基1当量に対し、通常0.5～1当量の範囲である。

【0031】プレポリマー(e)を用いて前記(II)のエマルジョンを製造するにはプレポリマー(e)に鎖伸長剤(g)必要により乳化剤及び水を任意の順に加え、水中に乳化分散することにより製造できる。鎖伸長剤(g)としては、前記鎖伸長剤(d)成分で記載したポリアミンを用いることが好ましい。乳化剤としては例えば高級アルコール、アルキレンオキシド付加物などの非イオン性界面活性剤やアルキルベンゼンスルホン酸塩の如くアニオン性界面活性剤が好ましい。

【0032】上記ポリウレタンエマルジョンに配合するポリアミンは1分子中に2個以上の第1級アミノ基を有するものである。

【0033】ポリアミンとしては第1級アミノ基以外にも第2級アミノ基、第3級アミノ基、水酸基などの官能基を有してもさしつかえない。また、ポリアミンを構成する骨格は炭化水素結合及び該炭化水素結合にエーテル結合、エステル結合、アミド結合を含有していても良い。

【0034】ポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ペンタエチレンヘキサミンなどの脂肪族ポリアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどの芳香族ポリアミンなどが挙げられる。また、ポリアミンとして、水に溶解する親水性ポリアミンを用いると貯蔵安定性が優れることからこのものを用いることが特に好ましい。

【0035】上記ポリアミンはカルボキシル基含有ポリウレタンエマルジョンの樹脂固形分100重量部に対して約1～30重量部、好ましくは約3～15重量部の範囲で配合するのが望ましい。

【0036】本発明においては、水性樹脂(A)として上記アクリル樹脂水溶液、アクリル樹脂エマルジョン及びウレタン樹脂エマルジョンを、例えばアクリル樹脂エマルジョン又はウレタン樹脂エマルジョンと、アクリル樹脂水溶液とを固形分重量比で100/0～50/50の範囲で使用するが耐水性や付着性などの塗膜性能の点から特に好ましい。

【0037】さらに本発明においては、上記列記の水溶性樹脂にこれら以外の公知の水溶性又は水分散性樹脂、例えばアルキド樹脂系、ポリエステル樹脂系、イソシアネート基含有樹脂、シリル基含有樹脂などを適宜必要に応

じて添加してもよい。

【0038】(B)水性セルロース系誘導体

本発明で用いる水性セルロース系誘導体としては、水性樹脂とニトロセルロースによる水分散体なども使用できるが、好適には下記一般式で示される水性セルロース系誘導体が使用できる。



(式中、PYR. は  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$  とするピラノース環を示し、Xは、 $\text{COOH}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_r$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_r\text{H}$ 、 $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_r\text{NO}_2$  から選ばれる少なくとも1種の親水性基、但しpは1～3の整数、qは2～3の整数、rは1～10の整数、を示す。尚、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 \leq z < 3$ で、かつ、 $x + y + z = 3$ であり、nは20～500の整数を示す。)

上記具体例としては、例えば親水性基Xが $\text{COOH}$ のものとしてはアルギン酸、ペクチン酸等の硝酸エステル、Xが $\text{O}(\text{CH}_2)_r$ 、 $\text{COOH}$ のものとしてはカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のカルボキシアシルセルロースの硝酸エステル、カルボキシメチル澱粉、カルボキシエチル澱粉等のカルボキシアシル澱粉の硝酸エステルが挙げられる。さらに、Xが $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_r\text{H}$ のものとしてはヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のヒドロキシアシルセルロースの硝酸エステル、ヒドロキシエチル澱粉等のアルキル澱粉の硝酸エステルが例示される。Xが $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_r\text{NO}_2$ のものとしては上記Xが $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_r\text{H}$ のものにおいて部分的に $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_r\text{H}$ 基が硝酸エステル化されたものである。これらセルロース系誘導体は、少量の他のエーテル基及びエステル基を含んでもよい。これらのうち、本発明においては、特にカルボキシメチルセルロースなどのカルボキシアシルセルロースの硝酸エステルが好適である。

【0039】該セルロース系誘導体においては、親水性基Xの置換度xが0.2～1.5、硝酸エステル基の置換度yが0.4～2.2であることが望ましい。特に硝酸エステル基の置換度yが1.5～2.2であるものが、フキムラ、モドリムラ防止の点から特に水性メタリックベース用として好適である。

【0040】該セルロース誘導体は、含まれるイオン性基が中和剤により少なくとも一部中和されていることが好ましい。

【0041】(C)レオロジーコントロール剤

本発明で用いるレオロジーコントロール剤は、無機系あるいは有機系の従来公知のものが使用でき、例えばアルミニウム-マグネシウムケイ酸塩、ナトリウム-マグネシウムケイ酸塩、モンモリロナイトタイプのナトリウム-マグネシウム-フッ素-リチウムケイ酸塩などの層状ケイ酸塩；ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)ア

クリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリビニルピロリドン；疎水性基含有エトキシ化ウレタンなどのウレタン系又はポリアクリレート系増粘剤などが挙げられ、このうち特にアルカリ膨潤型であるポリアクリル酸系のものが塗料粘性制御、フキムラ防止等の点から好適に使用される。

【0042】本発明組成物は、水性樹脂(A)樹脂固形分に対して、水性セルロース系誘導体(B)を1~30wt%、好ましくは5~15wt%、及びレオロジーコントロール剤(C)を0.1~20wt%、好ましくは1~20wt%含有する。該(B)成分の含有量が1wt%未満では乾燥性が不十分となり、モドリムラが発生しやすくなり、一方30wt%を越えると塗膜の付着性や耐水性が低下するので好ましくない。また該(C)成分の含有量が0.1wt%未満ではフキムラを防止しにくく、一方20wt%を越えると、フキムラの防止は認められず、さらに塗膜外観が悪化しやすいので好ましくない。

【0043】(D)メタリック顔料及び／又は着色顔料本発明で用いるメタリック顔料及び／又は着色顔料は、通常塗料分野で用いられるメタリック顔料及び／又は着色顔料を使用することができ、例えばアルミニウムペースト、パール粉、グラファイト、MIO、チタン白、カーボンブラック、フラロシアニンブルーなどが挙げられる。

【0044】さらに本発明組成物は、必要に応じて体質顔料、有機溶剤、水性塗料用添加剤を含有してもよい。該有機溶剤としては、アルコール系、セロソルブ系などの親水性溶剤が使用できる。

【0045】次に、本発明組成物を用いた塗膜形成方法について説明する。

【0046】本発明方法は、メタリック顔料及び／又は着色顔料を配合してなるベース塗料を塗装し、該塗面に透明塗膜を形成するクリアー塗料を塗装してなる多層被膜の形成において、上記ベース塗料として上記本発明組成物を用いてなるものである。

【0047】上記本発明組成物を適用する被塗面としては、具体的には金属又はプラスチック基材に通常のプライマー塗装が施されたものが挙げられ、特に自動車車体の補修塗装面に好適であり、その際にはまず損傷箇所を研磨、パテ塗り充填した後、通常のプライマー塗装が施された上に本発明組成物を適用することができる。得られるベース塗膜は乾燥膜厚で10~30μmである。本発明組成物を用いてなるベース塗膜を常温から約80℃の温度で5~60分間乾燥した後、クリアー塗料を塗装する。

【0048】本発明方法において使用されるクリアー塗料は、主として有機溶剤型塗料(非水分散型含む)が使用され、具体的には、水酸基などの活性水素含有官能基を有する樹脂、例えば水酸基含有アクリル樹脂、フッ素樹脂、フッ素化アクリル樹脂などから選ばれる少なくとも

も1種と、ポリイソシアネート化合物とを主成分とするウレタン硬化系塗料、あるいはセルロースアセテートブチレート変性のアクリル樹脂を主成分とするラッカー塗料などが好適である。

【0049】該クリアー塗料には、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ブチルアルコール等の有機溶剤；表面調整剤、紫外線吸収剤、硬化触媒、顔料等の塗料用添加剤などを必要に応じて配合できる。

【0050】該クリアー塗膜は乾燥膜厚で30~100μmが適当である。

【0051】塗装方法は、ベース塗料、クリアー塗料とも通常のスプレー塗装、静電塗装などが採用されるがその他の塗装法についても特に制限はない。

【0052】

【発明の効果】本発明組成物は、水性樹脂、水性セルロース系誘導体及びレオロジーコントロール剤を特定量含有することにより、速乾性でフキムラ、モドリムラが生じることなく、且つ耐久性等の塗膜性能に優れた塗膜を提供でき、特に自動車補修用塗料分野の水性メタリックベース用組成物として非常に有用である。さらに本発明方法によれば、自動車補修塗装の仕上げ塗装として、仕上り外観や塗膜性能に非常に優れた多層被膜を形成することができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。

【0054】水性樹脂の製造

製造例1

反応容器にブチルセロソルブ75部を加え窒素気流中で115℃に加温した。115℃に達したらアクリル酸n-ブチル32部、メタクリル酸メチル49部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル15部、アクリル酸4部及びアゾイソブチロニトリル1部の混合物を3時間かけて加えた。添加終了後115℃で30分間熟成し、アゾイソブチロニトリル1部とブチルセロソルブ115部の混合物を1時間にわたって加え、30分間熟成後50℃で200メッシュナイロンクロスで濾過した。得られた反応生成物の酸価は31、粘度はZ4(ガードナー泡粘度計)、固形分55%であった。このものをトリエチルアミンで当量中和しさらに脱イオン水を加えることによって50%アクリル樹脂水溶液(A-1)を得た。

【0055】製造例2

数平均分子量2,000のポリブチレンアジペート115.5部、数平均分子量2,000のポリカプロラクトンジオール115.5部、ジメチロールプロピオン酸23.2部、1,4-ブタンジオール6.5部及び1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)120.1部を重合容器に仕込み、攪拌下に窒素気流中で85℃で7時間



反応せしめてNCO含有量4.0%の末端NCOプレポリマーを得た。次にプレポリマーを50℃まで冷却し、アセトン165部を加え均一に溶解した後、攪拌下にトリエチルアミンを15.7部加え、50℃以下に保ちながらイオン交換水600部を加え、得られた水分散体を50℃で2時間保持し水伸長反応を完結させた後、減圧下70℃以下でアセトンを留去し、固形分39%のウレタン樹脂エマルジョン(A-2)を得た。

#### 【0056】製造例3

反応容器に脱イオン水140部、30%「Newcol707SF」(界面活性剤、日本乳化剤社製)2.5部及び単量体混合物(メタクリル酸メチル55部、スチレン8部、アクリル酸n-ブチル9部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル5部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート2部及びメタクリル酸1部)の内の1部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム3部を加えた。次いで80℃に温度を上昇させて前記単量体混合物の残りの79部、30%「Newcol707SF」2.5部、3%過硫酸アンモニウム4部及び脱イオン水42部からなる単量体乳化物を4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加え、添加終了後1時間熟成を行なった。

【0057】さらに80℃で単量体混合物(メタクリル酸メチル5部、アクリル酸n-ブチル7部、アクリル酸2-エチルヘキシル5部、メタクリル酸3部及び30%「Newcol707SF」0.5部)20.5部と3%過硫酸アンモニウム4部を同時に1.5時間かけて反応容器に並列滴下する。添加終了後1時間熟成し、脱イオン水

表1

配 合	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
アルミペースト (D)	30	30	30	30	30	30	30	30
水 性 樹 脂 (A-1)	20	15	5	15	25	5	20	25
〃 (A-2)	75	75	75		75	65	75	75
〃 (A-3)				75				
水性セルローズ (B)	5	10	15	10	-	25	5	10
プライマルASE-60	10	8	3	8	8	3	20	-

#### 【0062】実施例5～8及び比較例5～8

300×100×0.8mmの軟鋼板上に市販ラッカープライマーサーフェーサーを乾燥膜厚で40μ塗装し、室温にて30分間乾燥後に#400耐水研磨紙で研磨し、被塗板とした。これに上記で得た各ベース塗料を乾燥膜厚15μになるようにスプレーガンで塗装し、15分静置後、60℃で15分間強制乾燥させた後に、「レタンPG2KMクリアー」(関西ペイント社製、ウレタン樹脂系クリアー)を乾燥膜厚40～50μになるようにス

30部で希釈し、30℃で200メッシュナイロンクロスで濾過した。この濾過液に更に脱イオン水を加えトリエチルアミンでpH7.5に調整し、平均粒子径0.1μm、固形分20%のアクリル樹脂エマルジョン(A-3)を得た。

#### 【0058】水性セルローズ系誘導体の調整

水57部とブチルセロソルブ21部の混合液に、旭化成工業社製水性セルローズ誘導体「WHH」(カルボキシメチルセルローズの硝酸エステル、固形分50%)20部をディスポーで攪拌しながら添加し、徐々にトリエチルアミンを2部加えることで10%水性セルローズ溶液(B)を得た。

#### 【0059】アルミニウムペーストの調整

攪拌混合容器にアルミニウムペースト(金属含有量65%)23部とブチルセロソルブ25部を添加し、1時間攪拌してアルミニウム顔料濃厚液(D)を得た。

#### 【0060】実施例1～4及び比較例1～4

上記製造例で得られたアルミペースト、水性樹脂溶液、水性セルローズ溶液及び脱イオン水を下記表1に示す配合で順次攪拌下に添加してゆき、さらに1時間攪拌した。この混合物に「プライマルASE-60」(ロームアンドハース社製、アルカリ膨潤型ポリアクリル酸系増粘剤)を同表に示す配合で添加し、5%アンモニア水でpH=8として、固形分15%のメタリックベース塗料を得た。尚、表1は固形分表示である。

#### 【0061】

#### 【表1】

プレーガンで塗装し、60℃で20分間強制乾燥させて各塗装板を得た。

【0063】得られた各塗装板の塗膜のメタリック仕上り性及び性能試験結果を表2に示す。試験方法は下記の通りである。

#### 【0064】(\*1)メタリック仕上り性

前記塗装板作成時の、ベース塗料を塗装後にフキムラを、さらにクリアー塗料を塗装後にモドリムラを目視で評価した。(○:ムラなし、△:ムラ発生、×:ムラが

著しい)

## 【0065】(\*2) 付着性

自動車用外板の旧塗膜として被塗板に「TC-71クリヤー」(関西ペイント社製、アミノアクリル樹脂系)の塗膜(20 $\mu$ )を形成し、これに上記ベース塗料、クリヤー塗料を上記の方法に従って塗装して各試験塗装板を作成し、これを上水(20℃)に7日間浸漬し取出した後、塗膜にクロスカットし、粘着セロハンテープ剥離試験をした後の塗膜面を評価した。(○:剥離なし、△:

表2

			実 施 例				比 較 例			
			5	6	7	8	5	6	7	8
ベース塗料			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
性 能 試 験	メ タ 仕 上 リ 性	フキムラ	○	○	○	○	×	△	△	×
		モドリムラ	○	○	○	○	○	○	○	○
		平滑性	○	○	○	○	○	○	△	○
	付 着 性		○	○	○	○	○	×	○	○
	耐 水 性		○	○	○	○	○	○	○	○

若干剥離あり、×:著しい剥離あり)

## 【0066】(\*3) 耐水性

上記(\*2)と同様にして得た各塗装板を上水(20℃)に72時間浸漬し取出した後、2時間放置後の塗膜の状態を目視により評価した。ツヤビケ、フクレ等の異常のないものを○、異常のあるものを×とした。

## 【0067】

## 【表2】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B05D 7/24

識別記号

302 P 0823-4F

庁内整理番号

T 0823-4F

FI

技術表示箇所

C09D 5/38

PRF

101/08

PCT

(72)発明者 祐島 肇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内